

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/073438 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C25D 17/10, 3/56

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003321

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2004 (21.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0315595 31 décembre 2003 (31.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COVENTYA SAS [FR/FR]; 51, rue Pierre, F-92110
Clichy (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GONZA-
LEZ, François [FR/FR]; 14, rue des Ardennes, F-95660

Champagne sur Oise (FR). POMMIER, Nicolas [FR/FR];
17, rue Malakoff, F-92600 Asnières sur Seine (FR).
THIERY, Lionel [FR/FR]; 23, rue Pierre Beregovoy,
F-92110 Clichy (FR). DUPRAT, Jean-Jacques [FR/FR];
20, rue des 3 Abbés, F-93700 Drancy (FR).

(74) Mandataires : EIDELSBURG, Albert etc.; Cabinet
Flechner, 22, avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR).

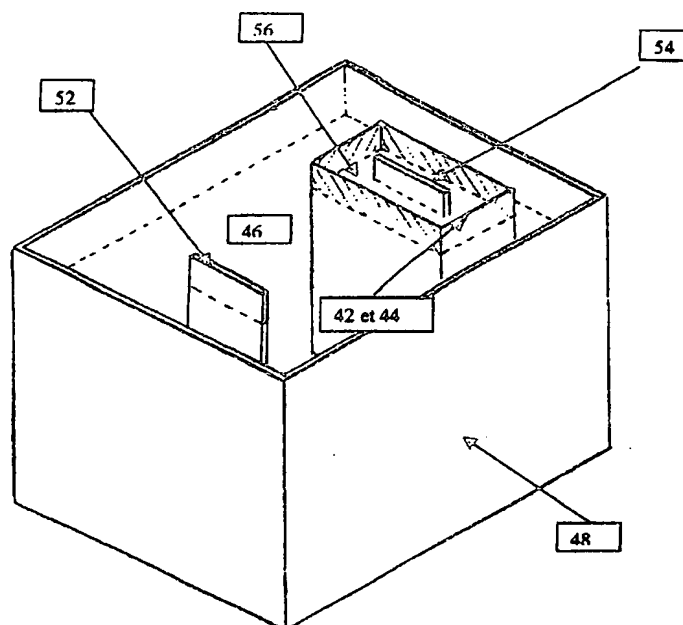
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ZINC OR ZINC ALLOY DEPOSITION INSTALLATION

(54) Titre : INSTALLATION DE DÉPÔT DE ZINC OU D'ALLIAGES DE ZINC



(57) Abstract: The invention relates to a zinc or zinc alloy deposition installation comprising a tank (14) which is subdivided by a separator into a cathodic compartment and an anodic compartment, said separator being made from an open-pore material.

[Suite sur la page suivante]



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INSTALLATION DE DEPOT DE ZINC OU D'ALLIAGES DE ZINC

La présente invention se rapporte aux installations électrolytiques de dépôts de zinc ou d'alliages de zinc supérieurs à 70% de zinc sur une pièce.

La demande de brevet WO 01/96631 des inventeurs William Eckles et Robert Frischauf de Taskem INC. fait état d'un procédé pour le dépôt électrolytique de Zinc-Nickel alcalin utilisant une membrane perfluorée échangeuse de cation. Une membrane échangeuse de cations ne permet le passage des ions qu'à sens unique, de l'anolyte vers le catholyte sous l'effet du champ électrique. Seuls les cations, accompagnés de leur eau de solvation peuvent migrer vers le catholyte. A contrario, les anions présents dans le catholyte ne peuvent pas migrer vers l'anolyte. Ces membranes sont fragiles et particulièrement onéreuses. Leur utilisation dans les milieux industriels impose beaucoup de précautions pour que les tonneaux ou montages d'électrolyse n'endommagent pas la paroi de ces membranes.

La technique développée dans le WO 01/96631 génère également l'accumulation dans le catholyte des anions indésirables tels que les sulfates, les carbonates et les ions hydroxyles. Les sulfates proviennent de l'alimentation du bain en nickel par le sulfate de nickel et les carbonates sont provoqués par l'absorption par la soude du gaz carbonique ambiant. Les ions hydroxyles proviennent de la réaction de réduction de l'eau provoquée principalement par le manque de rendement faradique à la cathode du dépôt de zinc ou de zinc allié. Cette augmentation de la concentration en ions hydroxyles provoque une dégradation prématurée des additifs organiques présents dans les bains de dépôt qui conduit à une diminution du rendement cathodique du bain et à une dégradation de l'aspect des pièces traitées.

On constate ainsi une diminution de la productivité au cours du temps. C'est ainsi que pour obtenir une même épaisseur du revêtement dans un bain de zinc nickel, on a besoin d'une durée de dépôt de deux heures trente minutes après un an de fonctionnement alors que l'installation effectuait ce dépôt au début de sa mise en route en une heure trente minutes.

Pour retrouver la productivité initiale, il faut décarbonater, désulfater et couper le bain pour diminuer la concentration en ions hydroxyles qui est supérieure à 160 g/L après quatre mois de fonctionnement. L'opération de coupage consiste en une élimination d'une fraction du bain (environ 10 à 20%) et renouvellement par de l'électrolyte neuf (contenant la concentration

optimale en ions hydroxyles). Ces étapes sont coûteuses en investissement et en énergie.

La présente invention pallie ces inconvénients. Elle permet de maintenir la productivité au cours du temps. Grâce au transfert des anions vers l'anolyte, elle permet de diminuer la fréquence des opérations de décarbonatation et de désulfatation. De plus, il n'est plus nécessaire couper les bains pour cause d'excès de salinité.

L'invention a donc pour objet une installation de dépôt de zinc ou d'alliages de zinc supérieurs à 70% de zinc en masse avec au moins un autre métal choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le manganèse sur une pièce comprenant :

- a) une cuve subdivisée par un séparateur non conducteur de l'électricité en un compartiment cathodique et en un compartiment anodique,
- b) la pièce étant immergée dans un catholyte aqueux, de pH alcalin contenu dans le compartiment cathodique et comprenant des ions zincate et, éventuellement, des ions d'au moins un autre métal que le zinc, et
- c) un anolyte aqueux, de pH alcalin, contenu dans le compartiment anodique et entourant une anode en métal insoluble dans l'anolyte, caractérisé en ce que
- d) le séparateur est en une matière à pores ouverts. On entend par pores ouverts ou porosité ouverte, l'ensemble des pores communiquant avec la surface du matériau.

Une matière à pores ouverts telle que du PolyTétraFluoroEthylène ou une polyoléfine de préférence le polypropylène mais aussi le polyéthylène ou une céramique poreuse sont des matières perméables à l'eau bien moins coûteuses que des membranes échangeuses d'ions bien plus résistantes, étant entendu que l'on choisira des matières de préférence résistantes à pH alcalin. Alors que le séparateur est en une matière à pores ouverts, on ne constate pas pourtant, d'une manière inattendue, un passage de l'autre métal plus précieux que le zinc et notamment du nickel dans l'anolyte, mais les anions notamment sulfates, carbonates et hydroxyles, le sulfate provenant du sulfate de nickel ajouté au catholyte, le carbonate provenant de la carbonatation de la soude par l'air, et les ions hydroxyles provenant de la réaction de réduction de l'eau à la cathode provoquée principalement par le manque de rendement faradique à la cathode du dépôt de zinc ou de zinc allié, qui jusqu'ici s'accumulaient dans le catholyte, passent dans l'anolyte.

Grâce à l'absence d'accumulation de produits de migration de l'anolyte vers le catholyte, la productivité est ainsi maintenue au cours du temps.

Grâce à l'absence d'accumulation de produits de migration de l'anolyte vers le catholyte, la productivité est ainsi maintenue au cours du temps.

De préférence le compartiment anodique communique avec un désulfateur qui peut être un piège à froid provoquant une cristallisation des sulfates ou dans lequel on peut ajouter un agent de précipitation des sulfates comme un sel de baryum. Il suffit ensuite de retourner l'anolyte ainsi traité au compartiment anodique. On peut considérer que le compartiment anodique est devenu "la poubelle" de l'installation.

La figure N°1 illustre les transferts des différentes espèces comparativement au travers d'une membrane échangeuse de cations et du séparateur poreux tel que décrit dans l'invention.

Un séparateur suivant l'invention passe les tests suivants :

1. Le diamètre moyen des pores doit se situer entre 10 nm et 50 μ m et préférentiellement entre 10 nm et 5 μ m.

Le diamètre moyen des pores est déterminé par porosimétrie mercure à l'aide d'un appareillage de type Micromeritics 9310, selon le principe défini dans le point 3.

2. On immerge dans une cuve contenant une solution aqueuse de NaOH à 120 g/L le séparateur à tester de façon à ce qu'il délimite dans la cuve deux compartiments, on verse dans l'un d'eux 20 mL/L d'une solution colorée en violet à 8 % en poids nickel comprenant en poids :

- 36,2 % de sulfate de nickel hexahydraté,
- 15 % de tétrathylènepentamine,
- le solde à 100 % d'eau.

Si, un jour après, la solution dans le compartiment, n'ayant pas reçu la solution colorée en violet, n'est pas colorée en violet, le séparateur convient.

3. La porosité du matériau sera choisie de manière à permettre la bonne conductance électrique de l'ensemble. Pour cela on utilisera le montage décrit dans la figure N°2. Dans un premier temps, on considère un montage non équipé de séparateur comprenant une anode en nickel pur repérée (1) et une cathode en acier repérée (2). L'ensemble est immergé dans un bain électrolytique (3) dont la composition est définie dans le paragraphe 2 ci-dessus. On applique une densité de courant de 2 A/dm²

entre l'anode et la cathode, on mesure la tension aux bornes du redresseur : soit x (en Volts) cette tension. Dans un second temps, on isolera l'anode dans un compartiment anodique (5) rempli d'une solution de NaOH à 140 g/L équipé d'un séparateur poreux (4) tel que décrit dans l'invention. On applique une densité de courant de $2A/dm^2$ entre l'anode et la cathode, la tension mesurée aux bornes doit être inférieure à $x+5$ Volts. Le séparateur alors testé convient.

En ce qui concerne le point 3, un autre test pratique pourra être réalisé de manière à choisir la porosité du matériau utilisé notamment s'il s'agit d'une céramique.

Ce test consiste à mesurer le diamètre des pores ainsi que la porosité ouverte de la céramique par intrusion de mercure sous pression croissantes de 0,0048 à 205,885 MPa dans l'échantillon et à relever le volume de mercure qui a pénétré dans les pores. Le diamètre des pores explorés est compris entre 300 μm et 0.006 μm . La pression appliquée est reliée au diamètre de pores par l'équation de Washburn (ci-dessous)

$$d = - 4 \gamma \cos\theta/p$$

où d : diamètre équivalent des pores (en m), γ : la tension de surface du mercure (en $N.m^{-1}$), θ : l'angle de contact en degré et p : la pression appliquée (en Pa).

Le volume poreux mesuré est ramené au volume apparent de l'échantillon et le pourcentage donne la valeur de porosité ouverte

La porosité ouverte du matériau devra alors être comprise entre 10 et 60 % et préférablement entre 20 et 50% et très préférablement entre 30 et 40%.

Suivant un mode de réalisation de l'installation suivant l'invention, le compartiment anodique communique avec un réservoir de persulfate de métal alcalin. En additionnant l'anolyte de persulfate de sodium ou de potassium, on peut détruire les cyanures qui pourraient se former éventuellement lorsque le catholyte comprend un agent de complexation d'un métal notamment sous la forme d'une polyalkylamine.

De préférence le pH de l'anolyte est alcalin est supérieur à 12, bien que dans certains cas, il puisse être notamment compris entre 8 et 12.

L'invention vise une installation pour le traitement électrolytique du zinc et du zinc allié sur une pièce en acier ou en alliage de fer. Le système peut

être appliqué avec des électrolytes alcalins ayant un pH supérieur à 12. Le bain de dépôt peut contenir des ions zinc et des additifs organiques. La pièce en acier ou en alliage de fer est placée en cathode. Un «Montage Anodique» est en contact avec le bain. Le «Montage Anodique» peut inclure un anolyte, une anode composée d'un métal insoluble dans l'anolyte et un contenant dont la paroi en contact avec le catholyte est constituée d'un vase poreux ou d'une membrane poreuse. Les additifs organiques peuvent être capables de se détruire par oxydation électrolytique en contact avec l'anode. Le «Montage Anodique» peut éviter la décomposition électrolytique des additifs organiques. Le «Montage Anodique» doit contenir un liquide conducteur appelé anolyte. Le «Montage Anodique» est composé à l'extérieur d'un vase poreux ou d'une membrane poreuse. L'anolyte est alors contenu dans le volume dégagé par le vase poreux ou la membrane poreuse. Le métal insoluble utilisé en anode peut être immergé dans l'anolyte. D'un autre côté, le bain électrolytique peut comprendre différents ions métalliques qui peuvent être déposés par voie électrolytique sur la pièce en acier avec les ions zinc. Par exemple, les ions des métaux additionnels peuvent inclure les ions nickel, manganèse, fer, cobalt et toutes les combinaisons de ces métaux. D'un autre côté, les additifs organiques peuvent être potentiellement oxydés en contact avec l'anode. La décomposition des additifs organiques forme des sous produits facteurs de diminution de rendement cathodique. L'anode peut être constituée de n'importe quel métal ou métalloïde qui peut servir comme anode dans une solution caustique. L'anolyte peut être de la soude ou de la potasse en solution.

La cuve peut être faite de n'importe quel plastique organique résistant au bain électrolytique et à l'anolyte, par exemple le polypropylène, et non conducteur de l'électricité.

Le vase poreux ou la membrane poreuse du «Montage Anodique» peut être n'importe quelle membrane poreuse de composition minérale ou organique à condition qu'elle résiste chimiquement à l'alcalinité des deux compartiments anodiques et cathodiques, et ceci pour des températures pouvant atteindre 60°C. Sa texture doit être perméable à l'eau. Les méthodes d'obtention de ses parois poreuses sont multiples. On peut citer comme exemples non exhaustifs : les membranes tissée, frittée ou expansée. Le diamètre des pores se situe entre 10 nm et 50 µm et préférentiellement entre 10 nm et 5 µm.

L'épaisseur de la membrane poreuse ou séparateur dépend du « montage anodique » utilisé. Dans le cas des figures 4 et 5 ci-après, l'épaisseur est fine, entre 0,1 et 2 mm grâce au renfort mécanique des supports. Dans le cas des figures 1, 2 et 3 ci-après, l'épaisseur sera très variable de 0,1mm jusqu'à 1 cm car la membrane poreuse peut ne disposer d'aucun support.

- Membranes poreuses minérales : Ce sont des céramiques contenant des oxydes d'éléments tels que le silicium, l'aluminium, le titane, le zirconium ou d'autres composants contenus dans les argiles naturelles.

On peut les préparer comme suit. On utilisera par exemple comme matériau de constitution, une suspension d'alumine combinée à des additifs spécifiques tels que des plastifiants, des défloculants.

La pâte ainsi obtenue sera mise en forme par coulage ou extrusion et séchée dans des conditions de température et d'humidité relative contrôlées.

La céramique ainsi mise en forme subit un traitement à haute température de 1300 à 1500°C selon des conditions de montée et descente en température contrôlées.

Elles peuvent être parallélépipédiques ou tubulaires comme dans le cas de la figure 5. Il est possible également d'utiliser des matériaux de forme de coupelle, comme le montre la figure 3 ou bien des éléments plans, comme la figure 1 et 2.

- Membranes poreuses organiques : Les plastiques sont nombreux à résister en milieu alcalin. On pourra choisir par exemple les PolyTetraFluoroEthylène (PTFE ou Teflon de Dupont), les polyéthylènes ou les polypropylènes, parmi les plus communs.

On peut citer l'exemple d'utilisation d'une membrane poreuse en Teflon, d'une épaisseur de 0.43 mm, d'un poids de 510 g/m² et d'une perméabilité à l'air de 5 L/dm²/min à 196 Pa ou de 30 m³/h/m² à 196 Pa de la Société Mortelecque sous la référence TC 110. Cette membrane poreuse est découpée et assemblée sur les parois avec un joint comme le montrent les figures 2 et 4. Ce même tissu peut être soudé également autour d'un support cylindrique comme le montre la figure 5.

L'anolyte dans le compartiment anodique peut comprendre un sel conducteur ou une base en solution telle qu'une solution aqueuse alcaline de potasse ou de soude. Ces solutions alcalines peuvent avoir des

concentrations variables dans la fourchette d'une mole jusqu'à 20 moles/L d'hydroxyde, avec une concentration préférée entre une à 10 moles/L d'hydroxyde. L'anolyte préféré peut être une solution d'hydroxyde de sodium entre 50 et 760 g/L, et mieux entre 50 et 250 g/L.

L'anode du «Montage Anodique» peut être constituée d'un métal ou d'un métalloïde capable de fonctionner comme une anode dans un bain électrolytique et doit être stable dans une solution caustique. « Stable dans une solution caustique » signifie que l'anode ne doit pas se décomposer, se détériorer ou s'éroder dans la solution. Des exemples de métaux peuvent être utilisés parmi le nickel, le cobalt, le fer, le chrome et leurs alliages. Tel que par exemple l'acier et les alliages ferreux. D'autres métaux ou métalloïdes peuvent être aussi utilisés à condition qu'ils soient capables de fonctionner comme une anode et être stables dans une solution caustique.

L'anode peut être un métal ou un métalloïde solide ou un métal électrodéposé sur un substrat. Par exemple, l'anode peut être en nickel, en alliage de nickel ou en nickel déposé sur un substrat. Le substrat peut être un métal tel que l'acier, le cuivre ou l'aluminium ou un plastique. Un exemple d'alliage de nickel est l'hastelloy qui est composé de 55 % de nickel et 45 % de chrome. Le nickel et les alliages de nickel peuvent être électrodéposés sur un substrat, en utilisant un bain de galvanoplastie de type Watts pour le nickel ou les alliages ou déposé à partir d'un nickel chimique.

De même, l'anode peut être en cobalt ou en cobalt électrodéposé sur un substrat comme ces alliages. L'anode peut être aussi en acier doux, en acier allié, en alliage de fer ou un alliage de fer-chrome tel que l'acier inoxydable. Le matériau de construction de l'anode n'est pas restrictif. On peut par exemple utiliser des dépôts électrolytiques ou électrochimiques sur l'anode. On peut utiliser des métaux nobles électrodéposés sur un substrat métallique, par exemple du titane platiné ou iridié. Des considérations pratiques telles que le coût et la stabilité en solution caustique dicteront le choix du matériau à utiliser pour l'anode.

Le bain de galvanoplastie peut être une solution aqueuse alcaline dont la teneur en sel hydroxyde ou sel de métal alcalin est comprise entre 50 et 250 g/L. Parmi les exemples d'hydroxydes ou sels de métal alcalins on peut citer l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium et le carbonate de potassium. On prépare le bain en en dissolvant dans la solution aqueuse du composé alcalin.

Le bain de galvanoplastie peut comprendre aussi une quantité contrôlée d'ions zinc. La source des ions zinc pour le bain de galvanoplastie peut être de n'importe quel sel de zinc soluble dans un milieu alcalin. On peut citer par exemple de composés de zinc capables d'être ajoutés dans le bain de galvanoplastie : l'oxyde de zinc ou un sel soluble de zinc, tel que sulfate de zinc, carbonate de zinc, sulfamate de zinc et acétate de zinc. La concentration des ions zinc dans le bain de galvanoplastie peut être de 1 à 100 g/L (1000 ppm à 100 000 ppm) de préférence entre 4 et 50 g/L (4 000 à 50 000 ppm). A pH 14, l'espèce de zinc dominante dans le bain est l'ion zincate. Le bain peut aussi contenir une quantité contrôlée d'ions métalliques qui ne sont pas des ions zinc. En accord avec l'invention, ces métaux additionnels, peuvent être n'importe quel ion métallique qui peut être effectivement électrodéposé avec le zinc sur une pièce en cathode dans un bain de galvanoplastie alcalin. Parmi les exemples de tels ions métalliques, on peut citer les ions de métaux de transition tel que les ions nickel, manganèse, fer, cobalt et les combinaisons de ces ions. D'autres ions métalliques non listés qui peuvent être déposés avec les ions zinc sur la cathode dans un bain alcalin de galvanoplastie peuvent aussi être utilisés et sont compris dans l'esprit de l'invention.

Les ions métalliques additionnels, peuvent être aussi seulement les ions nickel, la source pour les ions nickel dans le bain de galvanoplastie peut être n'importe quel composé de nickel capable d'être solubilisé en solution alcaline aqueuse complexante. Les exemples de composés de nickel sont les sels organiques et inorganiques de nickel tel que sulfate de nickel, carbonate de nickel, acétate de nickel, sulfamate de nickel et formiate de nickel. La concentration des ions nickel (ou autre métal) dans le bain de galvanoplastie peut être de 0.1 à 50 g/L de préférence dans la fourchette comprise entre 0.1 et 3 g/L.

Les ions métalliques peuvent inclure aussi n'importe quel ion métallique. Le bain de galvanoplastie peut comprendre par exemple, un mélange d'ion zinc et d'ion fer, un mélange d'ion zinc, d'ion nickel et d'ion fer. Les sources pour ces ions métalliques additionnels, pour le bain de galvanoplastie peuvent être n'importe quel composé métallique qui peut être soluble dans une solution alcaline aqueuse. La concentration des ions métalliques dans le bain de galvanoplastie, peut être d'environ 0.1 à environ 10 g/L (à peu près 100 à 10 000 ppm), de préférence dans la fourchette 0.1 à 3 g/L (100 à 3 000 ppm).

Le bain de galvanoplastie peut aussi contenir en plus du zinc et des ions métalliques additionnels, au moins un additif couramment utilisé dans les bains de galvanoplastie de zinc et de zinc allié, qui améliorent l'aspect du dépôt. Ces additifs organiques peuvent servir à améliorer les propriétés physiques du dépôt électrolytique et les propriétés complexantes du bain.

L'additif peut être n'importe quel type de produit organique susceptible d'exercer un effet sur l'électrodéposition du zinc ou de ses alliages. L'additif potentiellement capable de se décomposer électrolytiquement à l'anode et produire un produit de dégradation qui va affecter le procédé de traitement électrolytique. Ces produits de dégradation peuvent affecter sérieusement le procédé électrolytique par exemple en inhibant la vitesse de dépôt, en produisant un dépôt voilé ou mat, en accroissant la toxicité du bain électrolytique ou en faisant précipiter des espèces insolubles.

Ainsi les additifs organiques en accord avec l'invention, et potentiellement capables d'être décomposés à l'anode, ne seront pas décomposés avec l'utilisation du «Montage Anodique». Le «Montage Anodique» de l'invention empêche la décomposition électrolytique en évitant ou en minimisant le contact des additifs organiques à l'anode. Un des additifs organiques, potentiellement capable d'être décomposé à l'anode peut comprendre une amine. Les amines sont potentiellement oxydables en cyanure au voisinage de l'anode. Parmi les exemples d'amines oxydables en cyanure, on peut inclure les amines aliphatiques issues de la polymérisation des alkylènimines, tels que les polyéthylènimines ayant des poids moléculaires entre 100 et 100 000 g/mol et solubles dans le bain. Par exemple, les polyéthylènimines dont le poids moléculaire est compris entre 150 et 2 000 g/mol peuvent être utilisées. Ces polyéthylènimines sont disponibles sous l'appellation commerciale Lugalvan G15, G20, G35 de chez BASF.

D'autres amines aliphatiques peuvent être également utilisées telles que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'éthylènediamine, la tétraéthylènepentamine (TEPA), pentaéthylènehexamine (PEHA), et hépatéthylèneoctamine. Une fonction de ces polyalkylamines aliphatiques est de complexer les ions métalliques dans le bain de zinc alcalin. Leur concentration peut varier de 2 à 70 g/L.

Un autre type d'additifs organiques capable d'être décomposé électrolytiquement à l'anode est le produit de réaction de l'imidazole et d'un monomère électrophile tel que l'épichlorhydrine.

Parmi les autres types d'additifs organiques susceptibles d'être décomposés électrolytiquement à l'anode, se trouvent les polymères d'ammonium quaternaire, tel que les polymères issus de la synthèse de dichloréthylether sur les condensats d'urée sur la diméthylaminopropylamine, commercialisés sous le nom Mirapol WT par Rhodia. Ces molécules, en contact avec l'anode peuvent se dégrader, diminuer la vitesse de dépôt et provoquer des dépôts voilés.

Un autre type d'additif capable d'être décomposé électrolytiquement à l'anode est le complexant tel que le gluconate ou le tartrate. Ces additifs organiques peuvent être oxydés à l'anode et produire de l'oxalate. Il est évident que l'homme de l'art peut utiliser d'autres additifs organiques dans le bain électrolytique tel que les brillanters et les complexants des métaux qui peuvent ou non se décomposer électrolytiquement à l'anode. Un complexant connu est par exemple le Quadrol (THEED) de BASF. Le Quadrol (THEED) est le N, N, N', N', -tétrakis (2-hydroxypropyl)-éthylènediamine.

L'invention se caractérise essentiellement par l'épuration continue du bain d'électrolyse. La concentration des anions tels que les sulfates, les carbonates et les hydroxydes croît dans les bains de zinc ou de zinc allié du fait de la carbonatation du milieu alcalin mais aussi par l'entretien en sels des métaux à électrolyser, et du fait de la réaction de réduction de l'eau à la cathode provoquée principalement par le manque de rendement faradique à la cathode du dépôt de zinc ou de zinc allié. Il est d'usage de considérer comme gênante et pénalisante pour le rendement et l'aspect, les concentrations en sels totaux exprimés au-delà de 190 g/L de leurs sels de sodium (par exemple Na_2CO_3 et Na_2SO_4). De même une concentration supérieure à 150 g/L de soude conduit à la dégradation des produits organiques et aux défauts pénalisants pour le rendement et l'aspect.

Grâce à l'invention, les anions sont attirés par l'anode et concentrés dans le compartiment anodique. Leur extraction peut alors se faire en continu ou par fraction de bain. On citera par exemple d'extraction la précipitation au froid entre 3°C et 6°C ou la précipitation par addition d'un cation insolubilisant tel que le baryum. L'homme de l'art peut aussi faire appel aux sous-traitants spécialisés dans le recyclage des déchets industriels.

L'anolyte peut se charger accidentellement de composés organiques. Ces composés peuvent s'oxyder à l'anode et s'accumuler dans l'anolyte. Leur traitement in situ peut se faire par entretien régulier d'une solution oxydante telle que le persulfate de sodium. Dans le cas d'une oxydation jusqu'au cyanure, le persulfate détruit le cyanure généré à l'anode.

D'autres sels et oxydants peuvent convenir à l'invention et les exemples cités ne sont pas limitatifs.

La présente invention et ses avantages apparaîtront mieux avec les dessins accompagnants la description. Dans lesquels :

La figure 1 est une illustration schématique d'un bain électrolytique de zinc nickel avec une installation en accord avec l'invention.

La figure 1 illustre un équipement électrolytique en accord avec un des aspects de l'invention. L'équipement électrolytique comprend une cuve 14. La cuve 14 contient un bain électrolytique 16 et une pièce en cathode 18. La cuve 14 comprend aussi un «Montage Anodique» 20.

La figure 2 est une illustration schématique d'une anode assemblée dans son «Montage Anodique».

Sur la figure 2 le «Montage Anodique» représente un contenant 22 qui définit un compartiment pour le compartiment anodique 24. Le compartiment anodique 24 peut être fermé par le contenant 22 de tous les côtés et dans le fond. Au moins une paroi 26 du contenant 22 peut être une membrane poreuse ou un vase poreux. Le compartiment anodique 24 contient un anolyte 28. Une anode 30 peut être immergée dans l'anolyte 28. La figure 1 montre que le contenant 22 isole l'anode 30 du contact avec le bain électrolytique 16. Le vase poreux ou la membrane poreuse 26 peut faire face à la pièce en cathode 18. Cela permet le passage d'un courant électrique entre l'anode 30 et la pièce en cathode 18, par l'application d'un potentiel électrique entre l'anode 30 et la pièce en cathode 18. La quantité de courant électrolytique résiduelle induite, entraîne le dépôt électrolytique sur la pièce en cathode 18.

La figure 3 est une illustration schématique du «Montage Anodique» dans une cuve de traitement électrolytique.

Il est évident pour les hommes de l'art que le contenant 22 et le compartiment anodique 24 de la figure 2 peuvent avoir plusieurs configurations différentes. Par exemple, la figure 3 montre qu'un contenant 42 peut être un sac pliable 44 suspendu dans le catholyte 46 de la cuve 48. Au

moins une portion du sac 44 ou préférablement tout le sac 44 lui-même peut être une membrane poreuse. Une pièce en cathode 52 est disposée dans le catholyte 46. Une anode métallique 54 est disposée dans l'anolyte 56 qui est contenue dans le sac 44.

La figure 4 est une illustration schématique d'un «Montage Anodique» en accord avec un autre aspect de l'invention.

Un autre aspect de l'invention a été montré dans la figure 4. Un contenant 60 peut comprendre une paroi 62 commune avec la cuve 64 et être constitué d'une membrane poreuse 70. Une pièce en cathode 72 est disposée dans le catholyte 74 et une anode métallique 76 est disposée dans l'anolyte 78.

Les figures 5A et 5B sont une illustration schématique d'un «Montage Anodique» en accord avec encore un autre aspect de l'invention.

Un autre aspect de l'invention a été décrit dans la figure 5. Un contenant 80 peut comprendre un cylindre 82. Le cylindre 82 peut être composé d'un bouchon 84 et d'un corps de cylindre 86. Le cylindre 82 peut être positionné dans le catholyte 88 contenu dans la cuve 90. Au moins une portion du cylindre 86 et préférablement tout le corps de cylindre peut être un vase poreux ou une membrane poreuse. Le bouchon 84 peut inclure un raccordement à l'anolyte 94 pour l'entrée et un raccordement de l'anolyte 96 à la sortie. Les raccordements 94 et 96 autorisent l'anolyte à circuler dans le contenant 80. Une anode 98 est disposée dans le contenant 80 et se raccorde à l'extérieur. Une pièce en cathode 100 est disposée dans le catholyte 88.

D'autres contenants et configuration de compartiment peuvent être utilisés par l'homme du métier. Dans l'invention, la pièce en cathode peut être n'importe quelle pièce en acier ou en alliage ferreux, typiquement utilisé en galvanoplastie. Dans l'exemple des figures 1, 3, 4 et 5, une plaquette en acier a été utilisée.

On voit en outre à la figure 5B qu'une tubulure 102 de sortie du compartiment anodique mène à une cuve 104 tampon du bas de laquelle part un conduit 106 vers un désulfateur 108 cryogénique du sommet duquel un conduit 110 ramène à la cuve 104 tampon. Du bas de la cuve tampon part un conduit 112 muni d'une pompe 114 qui ramène de l'anolyte qui a été traité dans le désulfateur 108 à une tubulure 116 d'entrée dans le compartiment anodique. Un réservoir 118 de persulfate de sodium permet par une alimentation 120 automatique d'ajouter du persulfate de sodium à la cuve 104

tampon étant entendu que l'on pourrait aussi ajouter ce persulfate de sodium directement dans le compartiment anodique.

L'invention sera illustrée par les exemples suivants. Ces exemples montrent les avantages de l'utilisation du «Montage Anodique» avec membrane poreuse dans les bains de zinc alcalin et de zinc allié. Ces exemples sont indiqués comme illustration et ne sont pas limitatifs pour l'invention.

Exemple 1 : La cuve est en polypropylène. Un bain aqueux de 15L de zinc - nickel contenant 120 g/L d'hydroxyde de sodium alcalin contenant 10 g/L de zinc, 1.5 g/L de nickel, 20 g/L de tétraéthylènepentamine (TEPA) et 2 g/L de Quadrol (THEED). Un «Montage Anodique» (décrit en figure 1) ayant une membrane poreuse d'un côté contenant 500 ml d'une solution à 150 g/L d'hydroxyde de sodium était placé dans le bain de zinc nickel. La membrane poreuse utilisée en PTFE est commercialisée par Mortelecque sous l'appellation TC 110.

Cette membrane poreuse est en PTFE et est donc résistante en milieu alcalin.

Cette membrane poreuse en PTFE a un diamètre moyen des pores égal à 5 μm .

On immerge dans une cuve contenant une solution aqueuse de NaOH à 120 g/L la membrane poreuse en PTFE de façon à ce qu'elle délimite dans la cuve deux compartiments, on verse dans l'un d'eux 20 mL/L d'une solution colorée en violet à 8% en poids nickel comprenant en poids :

- 36,2% de sulfate de nickel hexahydraté
- 15% de tétraéthylène pentamine
- le solde à 100% d'eau.

Un jour après, la solution dans le compartiment n'ayant pas reçu la solution colorée en violet, n'est pas violet.

L'application d'un courant entre l'anode séparée du bain par la membrane poreuse en PTFE et une pièce à revêtir en acier placée en cathode dans le bain de zinc-nickel génère une surtension de moins d'un volt par rapport à un montage non équipé du séparateur.

Une anode métallique était plongée dans le compartiment anodique. Le métal anodique était composé d'un dépôt de nickel chimique contenant 10 % de phosphore sur acier. Un courant de 5 A est passé dans la cellule de 15 L pendant 75 h. Avec un entretien régulier en nickel, en zinc, en soude et en

additifs organiques consommés par électrolyse, le rendement cathodique est resté à plus de 80% à 1,2 A/dm². Il n'y avait pas d'érosion du dépôt de nickel chimique à l'anode. Sans «Montage Anodique», le rendement cathodique serait tombé à 63% comme indiqué ci-dessous :

Rendement cathodique de dépôt de zinc-nickel obtenu avec membrane poreuse après 25 Ah/L:

ddc (A/dm ²)	Rendement (%)
0,7	84
0,8	86
0,9	85
1	80
1,1	80
1,2	84

Rendement cathodique de dépôt de zinc-nickel obtenu sans membrane poreuse après 25 Ah/L:

Ddc(A/dm ²)	Rendement (%)
0,7	75
0,8	77
0,9	71
1	68
1,1	67
1,2	63

Exemple 2 : La cuve est en polypropylène. Un bain aqueux de 8000 L de zinc-nickel contenant 120 g/L d'hydroxyde de sodium (alcalin) contenant 10 g/L de zinc, 1,5 g/L de nickel, 20g/L de tétréthylènepentamine (TEPA), 2g/L de Quadrol (THEED) est constitué. Un montage anodique constitué de 60 éléments tels que décrits dans la figure 5A est placé dans le bain. L'ensemble de ces éléments est rempli d'une solution d'hydroxyde de sodium à 150 g/L à partir d'une cuve tampon équipée d'une pompe. Une anode métallique composée d'acier inoxydable est plongée dans chaque compartiment anodique. Le séparateur est une céramique satisfaisant les critères suivants :

- La céramique est résistante en milieu alcalin.
- Le diamètre moyen des pores est égal à 1,5 μm .
- On immerge la céramique dans une cuve contenant une solution aqueuse de NaOH à 120 g/L. On verse dans l'un des deux compartiments ainsi délimités, 20 mL/L d'une solution colorée en violet à 8% en poids nickel comprenant en poids :
 - 36,2% de sulfate de nickel hexahydraté
 - 15% de tétraéthylènepentamine
 - le solde à 100% d'eau

Un jour après, la solution dans le compartiment n'ayant pas reçu la solution colorée en violet, n'est pas colorée en violet.

- L'application d'un courant entre l'anode séparée du bain par la céramique et une pièce à revêtir en acier placée en cathode dans le bain de zinc-nickel génère une surtension de 1 volt par rapport à un montage non équipé du séparateur.
- La porosité ouverte de la céramique mesurée par intrusion de mercure sous pression est de 35%.

Le bain ainsi décrit est électrolysé durant 1 000 000 Ah. Au cours de cette électrolyse, la teneur en sulfates dans le bain a augmenté de 2 à 15 g/L, la teneur en carbonates a augmenté de 0 à 8 g/L et la concentration en soude s'est maintenue à 105 g/L. Le rendement cathodique du bain est resté constant à une valeur de 80% à 1 A/dm². L'aspect du dépôt sur les pièces est constant, à savoir brillant et sans voiles. La productivité a donc été maintenue.

Exemple 3 (comparatif) : Le montage décrit dans l'exemple 2 a été reproduit à l'identique mais cette fois la céramique a été remplacée par une membrane perfluorée échangeuse de cations fournie par la société Dupont sous la référence Nafion 424. Le bain est électrolysé durant 1 000 000 Ah. Au cours de cette électrolyse, la teneur en sulfates dans le bain a augmenté de 2 g/L à 25 g/L, la teneur en carbonates a augmenté de 0 à 30 g/L et la teneur en soude a augmenté de 115 à 160 g/L. Le rendement cathodique du bain a diminué de 80% à 60% à 1 A/dm². L'aspect du dépôt sur les pièces s'est dégradé, il est devenu mat et voilé. La productivité a donc chuté. Il est alors nécessaire de réaliser une opération de désulfatation et décarbonatation ainsi qu'une opération de coupage du bain de manière à diminuer les

concentrations en sulfate, carbonates et soude dans le bain et retrouver une productivité identique à l'initiale.

Exemple 4 : Dans cet exemple, le «Montage Anodique» a été rempli d'une solution de 150 g/L de soude dans l'eau. Le métal anodique est composé de nickel métallique. Une cellule identique à celle de l'exemple 1 a travaillé à 5 A pendant 6 h. L'anode de nickel avait une fine couche conductive d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de nickel qui n'ont pas gêné le procédé électrolytique. Il n'y pas eu de perte de poids à l'anode. Le rendement cathodique du bain s'est maintenu à une valeur de 80% à 1 A/dm²

Exemple 5 : Le «Montage Anodique» de l'exemple 1 a été rempli avec une solution à 20 % en poids de soude caustique liquide à 50 %. L'anode métallique était constituée d'une plaque en acier nickelée électrolytiquement à partir d'un bain de type Watts, une électrolyse à 5A pendant 90 h a été effectuée sous 7 V. Avec un entretien régulier en nickel, en zinc, en soude et en additifs organiques consommés par électrolyse, le rendement cathodique est resté stable à 80% à 1 A/dm². Il n'y avait pas de perte de poids à l'anode.

Exemple 6 (comparatif) : un bain de 2 L de zinc nickel contenant 30 g/L de polyéthylèneimine (TEPA) a été électrolysé pendant 160 Ah, avec une anode de nickel directement dans le bain. L'analyse a déterminé 508 ppm de cyanure comme produit de dégradation et le rendement cathodique est descendu à moins de 50% pour 2 A/dm².

Exemple 7 : Le «Montage Anodique» de l'exemple 1 a été rempli avec une solution de 150 g/L de potasse, le métal anodique dans l'anolyte était de l'acier doux. Le bain qui était utilisé comme à l'exemple 1 a été électrolysé à 5A pendant 6 h. Il y a eu une perte légère de poids de l'anode. Après l'analyse, aucune trace de cyanure n'a été détectée.

Exemple 8 : Le «Montage Anodique» de l'exemple 1 est rempli avec une solution de 150 g/L de soude. Le métal de l'anode est le cobalt. Le bain de 15l de zinc nickel alcalin contient 20 g/L de polyéthylèneimine et est électrolysé pendant 30 Ah. Après 30 Ah, le rendement cathodique est resté stable à 60% à 2 A/dm² et il n'y a pas eu de perte de poids à l'anode.

Exemple 9 : Un bain de zinc alcalin sans cyanure a été préparé avec 10 g/L de zinc, 130 g/L de soude, 8 ml/L de brillanteur et à peu près 5 g/L de tartrate de sodium. L'électrolyse a été conduite sans «Montage Anodique» avec une simple anode d'acier doux. Après 100 Ah par litre, un précipité blanc s'est formé dans le bain. Le précipité est de l'oxalate de sodium produit par

oxydation anodique. Le précipité d'oxalate interfère avec le brillanteur et provoque un dépôt de zinc voilé et rugueux. L'utilisation d'un «Montage Anodique» avec une anode en nickel évite l'oxydation de tartrate en oxalate et élimine ainsi le défaut d'aspect du dépôt provoqué par la précipitation des oxalates.

Exemple 10 : Un bain d'alliage zinc-fer contenant 20 g/L de zinc, 300 ppm de fer et 130 g/L de soude et 50 g/L de triéthanolamine (TEA), afin de complexer le fer a été électrolysé pendant une période de 100 Ah/L. L'oxydation anodique de la TEA provoque des produits de dégradation qui peuvent interférer sur le traitement des rejets du bain. L'utilisation d'un «Montage Anodique» avec une anode en nickel pur évite l'oxydation de la TEA.

Comme illustré dans les exemples précédents et en accord avec l'invention, une installation et un procédé sont proposés avec lesquels le zinc et le zinc allié peuvent être déposés en toute sécurité sur un substrat en utilisant un bain électrolytique contenant en particulier des polyalkanimines. Ceci peut être accompli sans corrosion anodique et sans générer de produits de décomposition anodique dans le côté cathodique du bain de traitement électrolytique. On peut utiliser un bain électrolytique comprenant des additifs organiques supplémentaires aux additifs organiques décrits ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Installation de dépôt électrolytique de zinc ou d'alliages de zinc avec au moins un autre métal choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel et le manganèse sur une pièce comprenant :

a) une cuve (64) subdivisée par un séparateur (70) en un compartiment cathodique et en un compartiment anodique,

b) la pièce étant immergée dans un catholyte (16) aqueux, de pH alcalin contenu dans le compartiment cathodique et comprenant des ions zincate et, éventuellement, des ions de l'autre métal que le zinc, et

c) un anolyte (28) aqueux, de pH alcalin, contenu dans le compartiment anodique et entourant une anode (30) en métal insoluble dans l'anolyte (28), caractérisé en ce que

d) le séparateur (26) est en une matière à pores ouverts et passe les trois tests suivants :

1) les diamètres des pores ont une dimension comprise entre 10 nm et 50 μ m.

2) on immerge dans une cuve contenant une solution aqueuse de NaOH à 120 g/L le séparateur à tester de façon à ce qu'il délimite dans la cuve deux compartiments, on verse dans l'un deux 20 mL/L d'une solution colorée en violet à 8 % en poids nickel comprenant en poids :

- 36,2 % de sulfate de nickel hexahydraté,

- 15 % de tétrathylènepentamine,

- le solde à 100 % d'eau,

un jour après, la solution, dans le compartiment n'ayant pas reçu la solution colorée, n'est pas colorée en violet, et

3) il donne une surtension inférieure à 5 volt.

2. installation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le séparateur est en une matière à pores ouverts dont les diamètres de pores ont une dimension comprise entre 10 nm et 5 μ m.

3. Installation suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le séparateur est en une céramique poreuse ayant une porosité ouverte comprise entre 10 et 60 %.

4. Installation suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la porosité ouverte est comprise entre 20 et 50 %.

5. Installation suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le séparateur est en polyTétraFluoroEthylène ou en polyoléfine tels qu'en polypropylène ou polyéthylène.

6. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le compartiment anodique communique avec un désulfateur (108).

7. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le compartiment anodique ou une cuve communiquant avec lui communique avec un réservoir (118) de persulfate de métal alcalin.

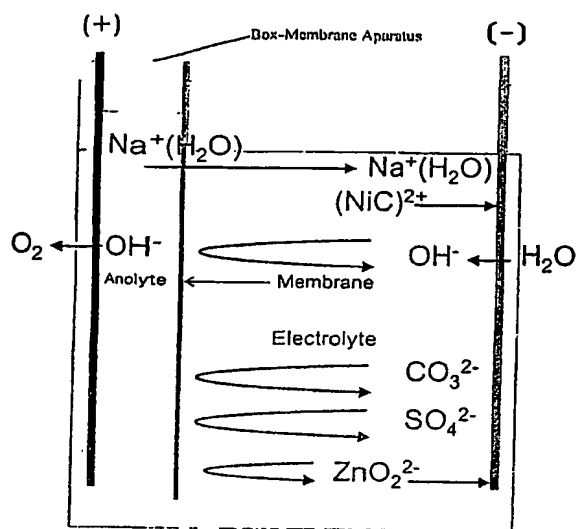
8. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pH alcalin est supérieur à 12.

9. Installation suivant l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le catholyte comprend un agent de complexation d'un métal.

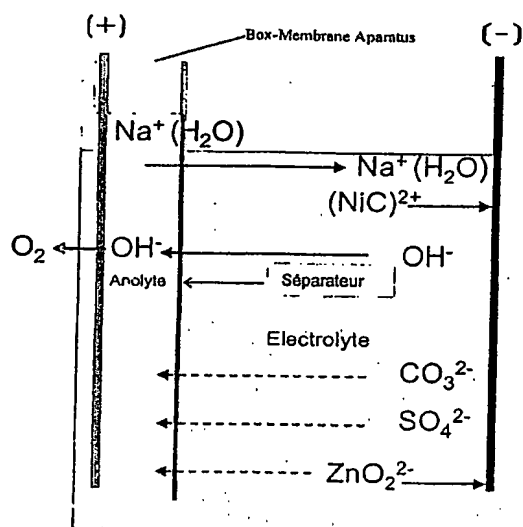
10. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catholyte et/ou l'anolyte contiennent de 50 à 250 g/L d'hydroxyde de métal alcalin.

11. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catholyte contient du Zn, exprimé en zinc métallique, en une teneur de 4 à 50 g/L.

12. Installation suivant l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le catholyte contient l'autre métal en une teneur comprise entre 0,1 g/L et 50 g/L.



Cas d'une membrane échangeuse de cations



Cas d'un séparateur poreux selon l'invention

Figure N°1

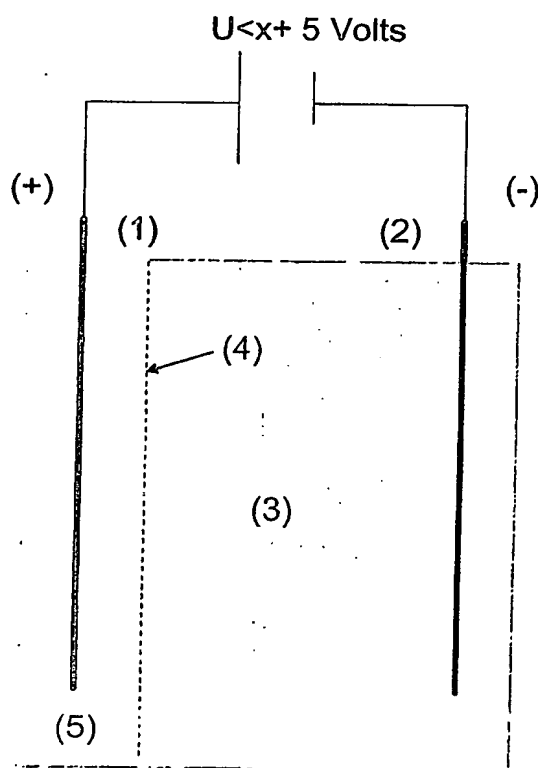
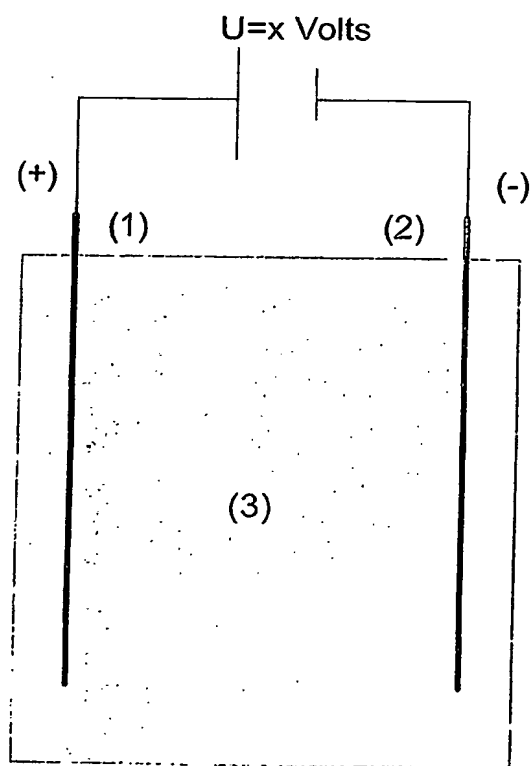


Figure N°2

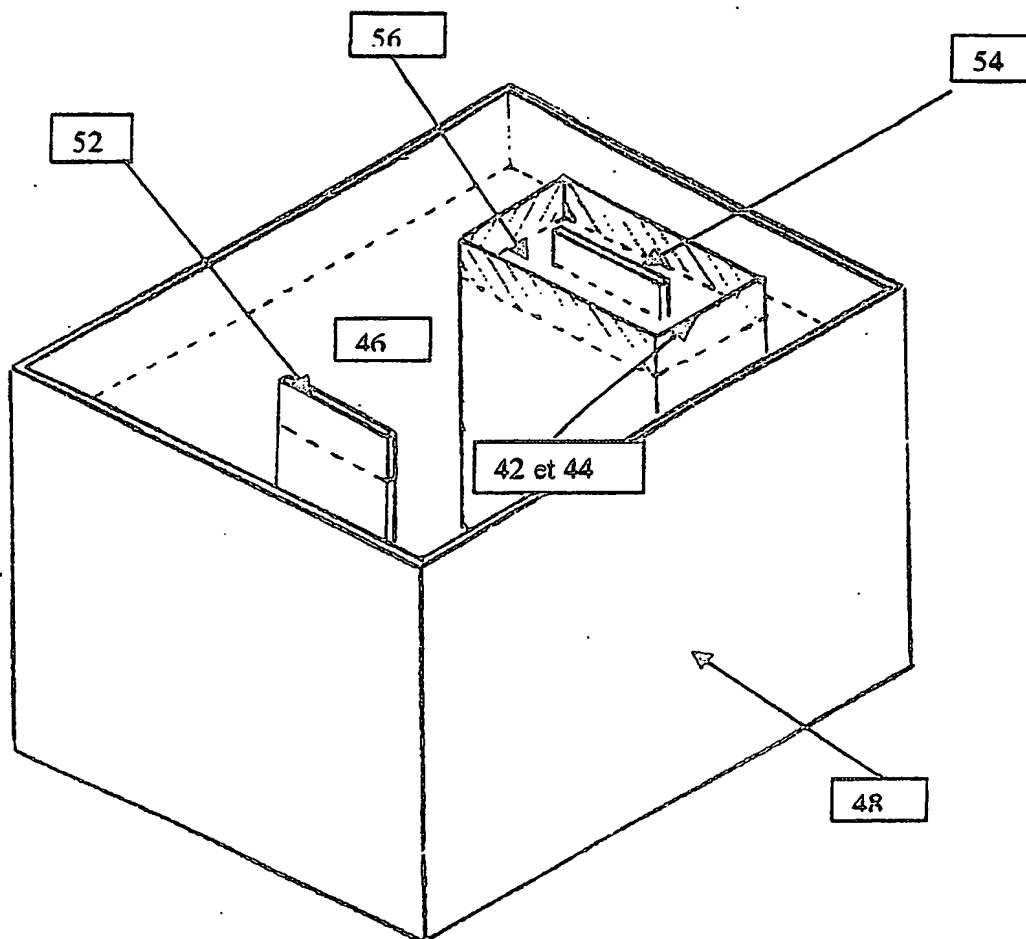


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D17/10 C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/96631 A (TASKEM INC ; ECKLES WILLIAM E (US); FRISCHAUF ROBERT E (US)) 20 December 2001 (2001-12-20) page 6, line 19 - page 9, line 22 figure 1	1-12
A	WO 00/06807 A (HILLEBRAND ERNST WALTER ; WALTER HILLEBRAND GMBH & CO KG (DE)) 10 February 2000 (2000-02-10) page 1, lines 14-25 page 4, lines 5-20 figure 1	1-12
A	EP 0 048 579 A (GKN VANDERVELL LTD) 31 March 1982 (1982-03-31) page 2, lines 13-20 page 4, lines 3-17	1-12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

28/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haering, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003321

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 37 346 A (SIEMENS AG) 3 February 1972 (1972-02-03) claims 1,2 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0196631	A	20-12-2001	WO 0196631 A1 EP 1292724 A1 US 6755960 B1	20-12-2001 19-03-2003 29-06-2004
WO 0006807	A	10-02-2000	DE 19834353 A1 AT 242821 T AU 5415299 A BG 105184 A BR 9912589 A CA 2339144 A1 CN 1311830 A CZ 20010189 A3 DE 29824094 U1 DE 29924530 U1 DE 59905937 D1 EE 200100059 A WO 0006807 A2 EP 1344850 A1 EP 1102875 A2 ES 2201759 T3 HR 20010044 A1 HU 0103951 A2 JP 2002521572 T MX PA01000932 A PL 345970 A1 SK 892001 A3 TR 200100232 T2 US 2004104123 A1 US 6602394 B1	03-02-2000 15-06-2003 21-02-2000 31-10-2001 02-05-2001 10-02-2000 05-09-2001 15-08-2001 04-05-2000 23-10-2003 17-07-2003 15-10-2002 10-02-2000 17-09-2003 30-05-2001 16-03-2004 31-12-2001 28-02-2002 16-07-2002 04-06-2002 14-01-2002 08-10-2001 21-06-2001 03-06-2004 05-08-2003
EP 0048579	A	31-03-1982	GB 2084191 A AT 10862 T BR 8106041 A CA 1172599 A1 DE 3167841 D1 EP 0048579 A1	07-04-1982 15-01-1985 08-06-1982 14-08-1984 31-01-1985 31-03-1982
DE 2037346	A	03-02-1972	DE 2037346 A1	03-02-1972

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.